

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-176576

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
H05B 33/22
// C08G 61/02
C08L 65/00

(21)Application number : 10-249555

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1998

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO
NOGUCHI MASANOBU
DOI HIDEJI

(30)Priority

Priority number : 09239625 Priority date : 04.09.1997 Priority country : JP

(54) POLYMERIC LUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymeric electroluminescent(EL) element having superior safety while being driven and longer service life by a polymeric phosphor containing at least one or more kinds of repeating units represented by a specific formula, and setting a sum of these repeating units to be a specific mol.% or more of all the repeating units and setting a polyethylene-converted number average molecule to be a specific value.

SOLUTION: A polymeric phosphor contains one or more kinds of repeating units represented by the formula (wherein Ar1 represents a group selected from the group consisting of an arylene group consisting of four to 20 carbon atoms or a complex circle compound group, R1 and R2 independently represent hydrogen, an alkyl group of 1 to 20 carbons, an aryl group of 6 to 20 carbons, and a complex circle compound of 4 to 20 carbons and a cyano group.), and a sum of these repeating units is 50 mol.% or more of all the repeating units, and the polystyrene converted number average molecule is 103 to 107 1 wt.% to 70 wt.% of an organic compound meeting given conditions is contained in a charge transport layer.



特開平11-176576

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

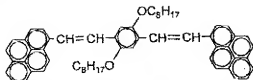
(51) Int.Cl. ⁶ H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06 H 0 5 B 33/22 // C 0 8 G 61/02 C 0 8 L 05/00	識別記号 6 8 0	F 1 H 0 5 B 33/14 C 0 9 K 11/06 H 0 5 B 33/22 C 0 8 G 61/02 C 0 8 L 05/00	B 6 8 0 D
審査請求 未請求 請求項の数 8 ○ L (全 15 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-249555	(71) 出願人	000002033 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月3日	(72) 発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-239625	(72) 発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 9月4日	(72) 発明者	土屋 秀二 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高分子発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】駆動時の安定性に優れ、長寿命の高分子発光素子を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極および陰極からなる電極間に、少なくとも高分子蛍光体を含む発光層と、該発光層に隣接した電荷輸送層とを有する高分子発光素子において、該高分子蛍光体が下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1.0^3 \sim 1.0^7$ である高分子蛍光体であり、
 $-A-R_1-C-R_1=C-R_2-\dots\dots\dots(1)$ 具体的に
 は例えば



かつ以下の条件1、2を満たす有機化合物が該電荷輸送層に1重量%以上70重量%以下含まれる高分子発光素子。

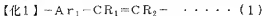
子。

$$E_{ox2} - 0.15 \leq E_{ox1} \leq E_{ox2} + 0.10 \dots\dots (条件1)$$

$$\lambda_{edge2} - 30 \leq \lambda_{edge1} \leq \lambda_{edge2} + 20 \dots\dots (条件2)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも高分子蛍光体を含む発光層と、該発光層に隣接した電荷輸送層とを有する高分子発光素子において、該高分子発光体が下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0^7$ である高分子発光体であり、



$$E_{ox2} - 0.15 \leq E_{ox1} \leq E_{ox2} + 0.10 \quad \cdots (\text{条件1})$$

$$\lambda_{edge2} - 30 \leq \lambda_{edge1} \leq \lambda_{edge2} + 20 \quad \cdots (\text{条件2})$$

(ここで、 E_{ox1} 、 λ_{edge1} は、それぞれ該有機化合物の電気化学的に求めた酸化開始電位、吸収スペクトルの吸収端波長を示し、 E_{ox2} 、 λ_{edge2} は、それぞれ発光層に用いる高分子発光体の電気化学的に求めた酸化開始電位、吸収スペクトルの吸収端波長を示す。条件1における単位は、Vであり、条件2における単位は、nmである。)

【請求項2】上記条件1、2を満たす有機化合物が、環の数が3以上の縮合多環芳香族化合物を1分子内に2つ以上有することを特徴とする請求項1に記載の高分子発光素子。

【請求項3】上記条件1、2を満たす有機化合物が、発光層に用いる高分子発光体の繰り返し単位のうち1種類以上を該有機化合物の構造単位の一部に有することを特徴とする請求項1または2に記載の高分子発光素子。

【請求項4】上記条件1、2を満たす有機化合物が、上記式(1)で示される繰り返し単位を平均で3個以上7個以下含むオリゴマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項5】電荷輸送層として、少なくとも正孔輸送層を有し、該正孔輸送層に上記条件1、2を満たす有機化合物が含まれることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項6】正孔輸送層が側鎖または主鎖に芳香族アミン化合物基を有する高分子正孔輸送材料、またはカルバゾール環もしくはその誘導体を側鎖に有する高分子正孔輸送材料を含むことを特徴とする請求項5に記載の高分子発光素子。

【請求項7】正孔輸送層がポリシランまたはポリシロキサンを骨格とする高分子正孔輸送材料を含むことを特徴とする請求項5に記載の高分子発光素子。

【請求項8】溶液からの塗布によって形成された発光層を有し、かつ上記条件1、2を満たす有機化合物と電荷輸送材料とを含む溶液からの塗布によって形成された電荷輸送層を少なくとも1層以上有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシノノ基からなる群から選ばれる基を示す。) かつ以下の条件1、2を満たす有機化合物が該電荷輸送層に1重量%以上70重量%以下含まれることを特徴とする高分子発光素子。

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子発光素子(以下、高分子LED)に関する。

【0002】

【従来の技術】無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子(以下、無機EL素子)とことがある。)は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。

【0003】近年、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機EL素子とことがある。)を作製した(特開昭59-194393号公報)。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.))第27巻、L269頁(1988年))、(ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.))第65巻、3610頁(1989年))。

【0004】また、主に低分子の有機化合物を用いる有機EL素子とは別に、高分子量の発光材料を用いる高分子LEDについては、W09013148号公開明細書(特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レーターズ(J. Appl. Phys. Lett.))第58巻、1982頁(1991年)などで提案されていた。W09013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ(p-フェニレンビニレン)薄膜が得られることおよびそれを用いた素子が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が必要であるという特徴を有する共役系高分子が例示されている。アプライド・フィジックス・レーターズ(J. Appl. Phys. Lett.))

s. Lett.) 第58巻、1982頁(1991年)にも、溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した高分子LEDが記載されている。

【0006】また、特開平3-273087号公報では、高分子発光材料の発光層と共役系高分子の正孔輸送層とを積層した高分子LEDが例示されている。高分子LEDにおいても、積層構造とすることにより、高発光効率の素子が得られる。しかしながら、これらの素子よりさらに駆動時の輝度低下や電圧上昇が小さく、十分に長期の安定性を有する有機EL素子が望まれていた。

【0007】発光素子の長寿命化の方法としては、特に低分子材料の蒸着により作成する有機EL素子に関して、WO94/06157号公開明細書、特開平8-231951号公報などで提案されている。WO94/06157号公開明細書においては、発光層または正孔輸送層にジスチルアリーレン誘導体を少量添加すると正孔注入補助材として機能し、素子が長寿命化することが示されている。また、特開平8-231951号公報においては、ジアミン誘導体に縮合多環芳香族系の発光材料を添加した発光層を用いることにより長寿命の素子が得られることが示されている。

【0008】一方、高分子LEDは、塗布により容易に有機層を製造することができるので、低分子を蒸着する場合と比較して、大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れていると考えられるが、長寿命化に関しては十分とは言えなかった。すなわち高分子LEDにおいて、駆動時の安定性の向上が求められている。

【0009】

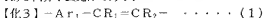
$$E_{ox2} - 0.15 \leq E_{ox1} \leq E_{ox2} + 0.10 \quad \dots (条件1)$$

$$\lambda_{edec2} - 30 \leq \lambda_{edec1} \leq \lambda_{edec2} + 20 \quad \dots (条件2)$$

(ここで、 E_{ox1} 、 λ_{edec1} は、それぞれ該有機化合物の電気化学的に求めた酸化開始電位、吸収スペクトルの吸収波長を示し、 E_{ox2} 、 λ_{edec2} は、それぞれ発光層に用いる高分子発光体の電気化学的に求めた酸化開始電位、吸収スペクトルの吸収波長を示す。条件1における単位は、Vであり、条件2における単位は、nmである。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子LEDについて詳細に説明する。本発明の高分子LEDは、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極および陰極からなる電極間に、少なくとも高分子蛍光体を含む発光層と、該発光層に隣接した電荷輸送層とを有する高分子LEDにおいて、該高分子蛍光体が下記(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体であり、



【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、駆動時の安定性に優れ、長寿命の高分子発光素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて鋭意検討した結果、特定の有機化合物を電荷輸送層に添加することにより、輝度、発光効率などの特徴を損なうことなく、安定性に優れ、長寿命の高分子発光素子が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極および陰極からなる電極間に、少なくとも高分子蛍光体を含む発光層と、該発光層に隣接した電荷輸送層とを有する高分子発光素子において、該高分子蛍光体が下記(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体であり、



(ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下ならぬアリーレン基または複素環化合物基である。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシノノ基からなる群から選ばれる基を示す。)かつ以下の条件1、2を満たす有機化合物が該電荷輸送層に1重量%以上70重量%以下含まれることを特徴とする高分子発光素子に係るものである。

(ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下ならぬアリーレン基または複素環化合物基である。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシノノ基からなる群から選ばれる基を示す。)かつ上記式1、式2の条件を満たす有機化合物(以下、有機化合物(A)ということがある。)が該電荷輸送層に1重量%以上70重量%以下含まれる高分子LEDである。

【0012】本発明の高分子LEDの構造としては、高分子蛍光体を含む発光層と、有機化合物(A)を含む電荷輸送層とが積層されていはいよい。例えば、以下のa)~e)の構造が例示される。

- a) 陽極/正孔輸送層(有機化合物(A))/発光層/陰極
- b) 陽極/正孔輸送層(有機化合物(A))/発光層/電荷輸送層/陰極
- c) 陽極/発光層/電荷輸送層(有機化合物(A))/陰極

d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層(有機化合物(A))/陰極

e) 陽極/正孔輸送層(有機化合物(A))/発光層/電子輸送層(有機化合物(A))/陰極

(ここで、/は積層を示し、()はその層に含有されることを示す。)

また、発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよく、さらに界面の密着性向上や混合の防止等のためにいずれかの界面にバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、および各層の厚さについては特に制限はないが、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。さらに、本発明には上記の構造で電荷輸送層と同時に発光層に有機化合物(A)が含有される場合も含まれる。

【0013】次に、本発明の高分子LEDにおいて、電荷輸送層に添加して用いられる有機化合物(A)について説明する。有機化合物(A)は、式1、式2の条件を満たしていればよく、特に制限はない。有機化合物

(A)と発光層に用いられる高分子蛍光体の、電気化学的に求めた酸化開始電位(それぞれ E_{ox1} 、 E_{ox2})、および吸収スペクトルの吸収端波長(それぞれ λ_{dgs1} 、 λ_{dgs2})が、それぞれ非常に近い値である場合に、条件1、2を満たす。すなわち、 E_{ox1} と E_{ox2} との差が $-1.5V \sim +0.10V$ 、および λ_{dgs1} と λ_{dgs2} との差が $30nm \sim 20nm$ の場合である。これらの条件を満たすとき、有機化合物(A)と発光層に用いられる高分子蛍光体との間で相互に電荷やエネルギーのやりとりが容易になると考えられる。

【0014】酸化開始電位の差を求める具体的な方法としては、以下の電気化学的な方法を用いることができる。すなわち、有機化合物(A)と高分子蛍光体のそれぞれのサイクリックボルタメトリーを行い、ベースラインから酸化波が立ち上がる電位(酸化開始電位)を求め、差をとればよい。具体的には、例えばまず測定する材料の溶液からデビュングにより白金電極上に薄膜を形成する。そして、適度な支持電解質を含む有機溶媒、例えば0.1規定のトリブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートのアセトニトリル溶液で、材料で被覆した白金電極を作用極、もう1つの被覆していない白金電極を対極、および参照極として例えば銀/塩化銀電極、飽和カロメル電極、標準水素電極等を用いて、サイクリックボルタメトリーを行う。測定する材料が電解液として用いる溶媒に容易に溶解する場合には、電極を被覆する代わりに、これらの材料を電解液に溶解させて測定してもよい。このときの濃度は、酸化波が容易に検出できるように選べばよい。

【0015】このとき電位の掃引速度、掃引範囲等の諸条件は、いずれの材料の測定の際にも同一に、例えば、掃引速度としては $50mV/s$ 、掃引範囲としては $-200 \sim 1200mV$ (銀/塩化銀電極に対する電

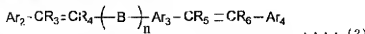
位)等が例示される。得られたサイクリックボルタモグラムに対し、ベースライン、酸化波の立ち上がり部分にそれぞれ接する直線の交点の電位を、それぞれの材料で求めて差をとればよい。

【0016】また、吸収スペクトルの吸収端波長の差を求めるには、吸収スペクトルを測定し、ベースラインから吸収が立ち上がる波長を求めて差をとればよい。具体的には、例えば石英板上に測定する材料の溶液からスピンコート等により、厚さ $50 \sim 300nm$ 程度の薄膜を形成し、吸収スペクトルを求める。このスペクトルに対し、ベースライン、吸収の立ち上がり部分にそれぞれ接する直線の交点の波長を吸収端波長とする。これをそれぞれの材料で求めて差をとればよい。有機化合物(A)としては、発光層に用いる高分子蛍光体の組み合わせにより、条件1、2を満たすように適宜選択するが、例えば発光層に用いる高分子蛍光体と類似または同一の繰返し単位を有するオリゴマーや、該繰返し単位と類似または同一の構造に共役結合した縮合多環芳香族化合物基を有する低分子化合物等が例示される。この場合の縮合多環芳香族化合物基としては、3個以上の環からなる基が好適に用いられる。

【0017】特に、発光層に用いる高分子蛍光体と同一の骨格からなる繰返し単位の構造を分子内に有する場合、すなわち発光層に用いる高分子蛍光体の繰返し単位のうち1種類以上を該有機化合物の構成単位の一部に有する場合に、類似のエネルギー状態になりやすく好ましい。発光層に用いる高分子蛍光体自身も条件1、2を満たすが、電荷輸送層が高分子材料からなる場合に、均一に混合しにくく、相分離する場合がある。一方、有機化合物(A)の分子量が非常に小さい場合には、量に添加すると電荷輸送層の膜質や膜の強度が不十分になる恐れがある。よって、電荷輸送材料と有機化合物(A)の構造にもよるが、電荷輸送層に均一に分散するためには、有機化合物(A)の分子量が 10^4 以下 5×10^2 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 4×10^3 以下 10^5 以上である。例えば、上記式(1)で示される繰返し単位を平均で3個以上7個以下含むオリゴマーは、適度な分子量を有するので好適に用いられる。

【0018】具体的には、有機化合物(A)としては、下記式(2)、(5)、(6)で示される化合物が例示される。これらの有機化合物(A)は、単独で用いてもよいし、2種類以上を同時に用いてもよい。電荷輸送層中のこれらの含有量は、該当する層に含まれる材料全体に対して1重量%以上70重量%以下である。十分な効果をを得るためには、より多く含有する方がよいが、膜質の維持のためには含有量が少ない方が好ましい。よって電荷輸送層中のこれらの含有量は、好ましくは4重量%以上70重量%以下であり、さらに好ましくは9重量%以上50重量%以下であり、特に好ましくは15重量%以上40重量%以下である。有機化合物(A)の電荷輸

送層への混合方法には特に制限はなく、用いる電荷輸送材料により適宜決められる。電荷輸送材料が低分子の場合、真空蒸着法では共蒸着による方法、高分子バインダーとの混合溶液からの膜法では溶液に混合する方法等が例示される。また、電荷輸送材料が高分子の場合には



(ここで、Bは、下式(3)もしくは(4)で示される2個の化合物基、(3)で示される基が1種類以上結合した基、(4)で示される基が1種類以上結合した基、または(3)で示される基が1種類以上と(4)で示さ



Ar_3 、 Ar_5 、 Ar_6 および Ar_7 は、それぞれ独立に共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基であるが、 Ar_6 と Ar_7 は同一でない。nは0~10の整数である。Bが式(3)で示される場合、nは2~6の整数であることがより好ましく、Bが式(4)で示される場合、nは1~3の整数であることがより好ましい。 Ar_2 および Ar_4 は、それぞれ独立に環の数が3以上10以下の縮合多環芳香族化合物基であるか、あるいはnが4~10の場合には、 Ar_2 および Ar_4 は、それぞれ独立に共役

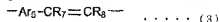
溶液からの製膜が一般的であるので、溶液に混合する方法が例示される。

【0019】

【化4】

れる基が1種類以上とが混合されて結合した基である。

【化5】



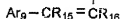
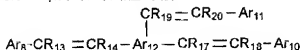
【化6】



結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリール基または複素環化合物基でもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアシル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【0020】

【化7】

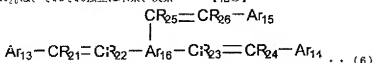


(ここで、 Ar_{12} は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなる4個のアリール基または複素環化合物基である。 Ar_9 ~ Ar_{11} は、それぞれ独立に環の数が3以上10以下の縮合多環芳香族化合物基から選ばれる。 R_{13} ~ R_{16} は、それぞれ独立に水素、炭素

数1~20のアシル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。)

【0021】

【化8】



(ここで、 Ar_{15} は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなる3個のアリール基または複素環化合物基である。 Ar_{13} ~ Ar_{16} は、それぞれ独立に環の数が3以上10以下の縮合多環芳香族化合物基から選ばれる。 R_{21} ~ R_{24} は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアシル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。)

【0022】 Ar_3 、 Ar_5 、 Ar_6 および Ar_7 として、具体的には、ベンゼン、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、フルオレン、フラン、キノリン、キノキサリン、ピレン、ペリレン、フェナンスレンを骨格とする2個の基もしくはその誘導体基、またはそれらの骨格を組み合わ

せて得られる2個の基などが例示される。好ましい骨格は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピレンである。

【0023】 Ar_{12} として具体的には、ベンゼン、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、フルオレン、フラン、キノリン、キノキサリン、ピレン、ペリレン、フェナンスレンを骨格とする4個の基もしくはその誘導体基、またはそれらの骨格を組み合わせて得られる4個の基などが例示される。好ましい骨格は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピレンである。

【0024】 Ar_{15} として具体的には、ベンゼン、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、フルオレン、フラン、

キノリン、キノキサリン、ピレン、ペリレン、フェナンスレンを骨格とする3個の基もしくはその誘導体基、またはそれらの骨格を組み合わせて得られる3個の基などが例示される。好ましい骨格は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピレンである。

【0025】また、 A_{R_2} 、 A_{R_4} 、 A_{R_6} 、 A_{R_8} ～ $A_{R_{11}}$ および $A_{R_{13}}$ ～ $A_{R_{15}}$ の縮合多環芳香族化合物基として、具体的には、アントラセン、フルオレン、ピレン、ペリレン、コロネン、ナフタセン、フェナンスレンを骨格とする2個の基もしくはその誘導体基などが例示される。好ましい骨格は、アントラセン、フルオレン、ピレン、ペリレン、フェナンスレンである。なお、縮合多環芳香族化合物の環の数は、縮合環の中に含まれるすべての環の数の合計数であり、例えば、アントラセンは3、フルオレンは3、ピレンは4、ペリレンは5、コロネンは6、ナフタセンは4、フェナンスレンは3である。さらに、式(2)においてnが4～10の場合の A_{R_2} 、 A_{R_4} の具体例としては、ベンゼン、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ナフタレン、アントラセン、チオフェン、フルオレン、フラン、キノリン、キノキサリン、ピレン、ペリレン、フェナンスレンを骨格とする2個の基もしくはその誘導体基、またはそれらの骨格を組み合わせて得られる2個の基などが例示される。好ましい骨格は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピレンである。

【0026】さらに、 R_3 ～ R_{25} が水素またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0027】炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、4- C_1 ～ C_{12} アルコキシフェニル基(C_1 ～ C_{12} は、炭素数1～12であることを示す。以下同様である。)、4- C_1 ～ C_{12} アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。炭素数4～20の複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ビリル基などが例示される。

【0028】さらに、電荷輸送層への均一な分散を溶液状態で行う場合には溶解・可溶性であることが好ましく、その観点からは、電荷輸送性材料との相溶性や溶媒への溶解性を高めるような官能基を有機化合物(A)が有していることが好ましい。このような官能基としては、炭素数4～20のアルキル基、炭素数4～20のアルコキシ基、共役結合に関与する炭素数が6～20のアリール基、共役結合に関与する炭素数が4～20のアリールオキシ基、共役結合に関与する炭素数が4～20の複素環化合物基等が例示される。これらの基が1つ以上置換し

たアリール基または複素環化合物基を分子中に1つ以上有していることが好ましい。

【0029】これらの官能基として、より具体的には、以下のものが例示される。炭素数4～20のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0030】また、炭素数4～20のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基、フェニルプロポキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、フェニルプロポキシ基が好ましい。

【0031】炭素数4～20のアリール基としては、フェニル基、4- C_1 ～ C_{12} アルコキシフェニル基、4- C_1 ～ C_{12} アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

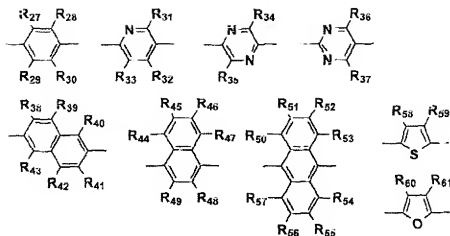
【0032】炭素数4～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ビリル基などが例示される。炭素数4～20の複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ビリル基などが例示される。

【0033】本発明における高分子LEDの発光層に含まれる高分子蛍光体は、ポリアリレンピレンおよびその誘導体であり、前記式(1)で示される繰り返し単位を全繰り返し単位の50モル%以上含む重合体である。該繰り返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70モル%以上であることが好ましい。該高分子蛍光体は、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、2個の芳香族化合物基もしくはその誘導体、2個の複素環化合物基もしくはその誘導体、またはそれらと組み合わせて得られる基などを含んでいてもよい。また、式(1)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、フェニル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよい。繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

【0034】発光材料が式(1)の繰り返し単位を含む高分子蛍光体の場合、式(1)の A_{R_1} としては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリレン基または複素環化合物基であり、下記化9～化11に示す2個の芳香族化合物もしくはその誘導体基、2個の複素環化合物基もしくはその誘導体基、またはそれらと組み合わせて得られる基などが例示される。

【0035】

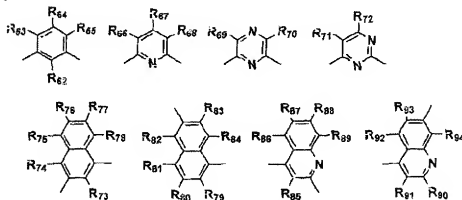
【化9】



..... (7)

【化10】

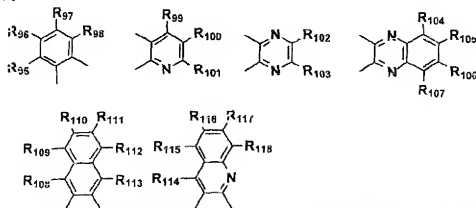
【0036】



..... (8)

【化11】

【0037】



..... (9) (R₂₇~R₁₁₈は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

【0038】これらのなかで、フェニレン基、置換フェニレン基、ビフェニレン基、置換ビフェニレン基、ナフ

タレンジール基、置換ナフトレンジール基、アントラセン-9、10-ジール基、置換アントラセン-9、10-ジール基、ピリジン-2、5-ジール基、置換ピリジン-2、5-ジール基、チエニレン基または置換チエニレン基が好ましい。さらに好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフトレンジール基、ピリジン-2、5-ジール基またはチエニレン基である。

【0039】式(1)の R_1 、 R_2 が水素またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1〜20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0040】アリール基としては、フェニル基、4- C_{1-12} アルコキシフェニル基(C_{1-12} は、炭素数1〜12であることを示す。以下も同様である。)、4- C_{1-12} アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0041】溶媒可溶性の観点からは式(1)の $A R_1$ が、1つ以上の炭素数4〜20のアルキル基、アルコキシ基およびアリールオキシ基、炭素数6〜20のアリール基およびアリールオキシ基ならびに炭素数4〜20の複素環化合物基からなる群より選ばれた基を有していることが好ましい。

【0042】これらの置換基としては、以下のものが例示される。炭素数4〜20のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0043】また、炭素数4〜20のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基、フェニルアルコキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、フェニルアルコキシ基が好ましい。

【0044】アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。

【0045】アリール基としては、フェニル基、4- C_{1-12} アルコキシフェニル基、4- C_{1-12} アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0046】アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ビロリル基、2-フルリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

【0047】これら置換基の数は、該高分子蛍光体の分子量と繰り返し単位の構成によっても異なるが、溶解性の高い高分子蛍光体を得る観点から、これらの置換基が分子量600当たり1つ以上であることが好ましい。

【0048】また、高分子蛍光体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるの

で、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニル基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。

【0049】具体的には、フェニル基、ビリジル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、フェナンスレニル基、チエニル基、フリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、フルオレニル基、キノリル基、キノキサリル基およびそれらの誘導体基が例示される。これらの中で、フェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、2-ビリジル基、2-チエニル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基またはそれらの誘導体基が好ましく、1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基が特に好ましい。

【0050】該高分子蛍光体の合成法としては、特に限定されず、例えば特開平5-20235号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物とのWittig反応による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法が例示される。

【0051】なお、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体为好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。また、薄膜からの発光を利用するのでは高分子蛍光体は、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。

【0052】該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0053】該高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^7$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは $10 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $10 \sim 3000$ 、特に好ましくは $20 \sim 2000$ である。

【0054】これらの高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再洗精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0055】高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や蛍光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法等の塗布法を用いることができる。

【0056】発光層に例えば該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。該発光材料としては、公知のものを使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものを使用可能である。

【0057】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、特に制限はないが、以下の(a)~(e)が例示される。

- (a) ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体などのカルバゾール環またはその誘導体を側鎖に有する高分子正孔輸送材料
 - (b) ポリシランもしくはその誘導体
 - (c) 側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニンもしくはその誘導体などの側鎖または主鎖に芳香族アミン化合物基を有する高分子正孔輸送材料
 - (d) ヒラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体など
 - (e) ポリオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などの共役系高分子
- 【0058】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキ

サン誘導体、ポリアニンもしくはその誘導体、ポリオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0059】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レベュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッキング法が好適に用いられる。ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0060】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケテン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0061】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法等の塗布法を用いることができる。

【0062】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0063】本発明において、高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知

のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

【0064】具体的に、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、2-(4-フェニル)-5-(4-トリブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムがさらに好ましい。

【0065】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0066】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0067】溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビティコート法、グラビティコート法、バコート法、ローラコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法等の塗布法を用いることができる。

【0068】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)もしくはその誘導体、ポリ(4-フェニルビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)

もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0069】本発明において、透明または半透明の陰極の材料としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、ZnO、SnO₂が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陰極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0070】次に、本発明で用いる陰極の材料としては、イオン化エネルギー仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金、グラファイト、またはグラファイト層間化合物等が用いられる。

【0071】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。

【0072】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

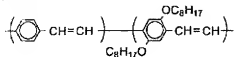
【0073】実施例1

<高分子蛍光体1の合成>2,5-ジオクチルオキシ-p-キシレンジクロライドをN,N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩(1)を合成した。得られたホスホニウム塩4.7,75重量部、およびテトラフルアルデヒド5,5重量部を、エチルアルコール/クロロホルム混合溶媒に溶解させた。5,4重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール/クロロホルム混合溶液に滴下し、重合した。引き続き、この反応溶液に1-ビニルカルバゾールを滴下し、この反応溶液を加えた後、さらにリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液を溶液に滴下し、室温で3時間攪拌しながら重合させた。一晩室

温で放置した後、沈殿を分別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体8、0重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体1の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。分子末端にはビニル基を有することを¹H-NMRより確認した。

【0074】

【化12】



.....(10)

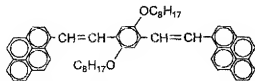
(上式において、二つの繰り返し単位のモル比は、50:50であり、二つの繰り返し単位は、交互に結合している。)

該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.0×10^3 であった。該高分子蛍光体1の構造については赤外吸収スペクトル、NMRで確認した。

【0075】<有機化合物1の合成>2、5-ジオクチルオキシ-p-キシレンジクロライドをN、N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩4、8重量部と1-ビニルカルボラジド2、5重量部とを、エチルアルコール/クロロホルム混合溶液に溶解させた。0.15重量部のリチウムをエタノールと反応させて得たリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で3時間反応後、沈殿を分別し、エチルアルコール、エチルアルコール/水、エチルアルコールで順次洗浄した。これを減圧乾燥して、3、0重量部の生成物を得た。これを有機化合物1という。有機化合物1の構造を下記に示す。

【0076】

【化13】



.....(11)

該有機化合物1の構造については赤外吸収スペクトル、NMRで確認した。

【0077】<酸化開始電位、吸収端波長の測定>高分子蛍光体1の1、0重量%のトルエン溶液からディッピングにより白金電極上に薄膜を形成した。0.1規定のテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのアセトニトリル溶液を用い、高分子蛍光体1で被覆した白金電極を作用極、もう1つの被覆していない白金電極を

対極、銀/塩化銀電極を参照極として、サイクリックボルタメトリーを行った。掃引速度は50mV/秒とし、銀/塩化銀電極に対して200~1200mVの範囲で掃引した。得られたサイクリックボルタグラムにおいて、ベースラインと酸化波の立ち上がり部分にそれぞれ接する直線の交点の電位は、750mVであった。同様に有機化合物1の酸化開始電位を求めると、710mVであった。よって、有機化合物1は、高分子蛍光体1に対して条件1を満たしていた。

【0078】次に、高分子蛍光体1の1、0重量%のトルエン溶液からスピコートにより石英板上に薄膜を形成した。吸光分光光度計(日立製作所製、UV3500型)を用いて吸収スペクトルを測定し、ベースライン、吸収の立ち上がり部分にそれぞれ接する直線の交点の波長を求めると、530nmであった。同様に有機化合物1の吸収端波長を求めると、540nmであった。よって、有機化合物1は、高分子蛍光体1に対して条件2を満たしていた。

<素子の作成および評価>ポリ(N-ビニルカルボラゾール)(以下、PVCzと記すことがある。)と有機化合物1を77:23の重量比で混合した。この混合粉末を塩化メチレンに溶解し、1、7重量%溶液を調製した。電子ビーム蒸着によって、200nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上、前記PVCzの塩化メチレン溶液を用い、ディップコート法により50nmの厚みで成膜した。

【0079】次に、高分子蛍光体1の1、0重量%のトルエン溶液を用いて、スピコートにより40nmの厚みで成膜した。次いで、これを減圧120℃で1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alq3と記すことがある。)を0.1~0.2nm/sの速度で40nm蒸着した。最後に、その上に陰極として、アルミニウムリチウム合金(Al:Li=約200:1重量比)を100nm蒸着して高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度はすべて 1×10^{-6} Torr以下であった。

【0080】この素子を 25 mA/cm^2 の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は 716 cd/m^2 であり、その輝度からの半減寿命は約350時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.011V/hrであった。

【0081】比較例1

有機化合物1を含まないPVCzの1、7重量%塩化メチレン溶液を用いた以外は実施例1と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を 25 mA/cm^2 の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は 117.3 cd/m^2 であり、その輝度からの半減寿命は約43時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電

圧の上昇率は0.120V/hであった。

【0082】実施例2

有機化合物1とPVCを4.8:9.5.2の重量比で混合した粉末を用いて溶液とした以外は実施例1と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。5時間エージング後の輝度は1395cd/m²であり、その輝度からの半減寿命は約102時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.067V/hであった。

【0083】実施例3

有機化合物1とPVCを9.1:9.0.9の重量比で混合した粉末を用いて溶液とした以外は実施例1と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。5時間エージング後の輝度は1145cd/m²であり、その輝度からの半減寿命は約149時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.045V/hであった。

【0084】実施例4

<高分子蛍光体2の合成>実施例1で合成した2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩(1)と同様に合成した2-メトキシ-5-オクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドのホスホニウム塩(2)を等モル混合し、6.0重量部、およびテトラフルアルデヒド7.2重量部を、エチルアルコール/クロロホルム混合溶媒に溶解させた。7.0重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール/クロロホルム混合溶液に滴下し、重合した。引き続き、この反応溶液に1-ビニルカルバルデヒドのクロロホルム溶液を加えた後、さらにリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液を溶液に滴下し、室温で3時間撹拌しながら重合させた。一晩室温で放置した後、沈殿を分別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これ

にエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体8.0重量部を得た。これを高分子蛍光体2という。

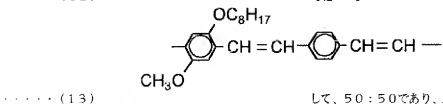
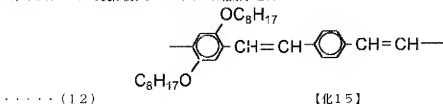
【0085】モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体2の繰返し単位を下記式(7)と(8)に示した。そのモル比はほぼ1:1であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めた数平均分子量は3400であった。また、分子末端にはビニル基を有することを¹H-NMRより確認した。

【0086】<有機化合物2の合成>高分子蛍光体2で得たホスホニウム塩(1)の4.8重量部とホスホニウム塩(2)の4.3重量部とテトラフルアルデヒド1.2重量部と1-ビニルカルバルデヒド1.6重量部とを、エチルアルコール/クロロホルム混合溶媒に溶解させた。0.28重量部のリチウムをエタノールと反応させて得たリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で3時間反応、室温で一晩放置後、沈殿を分別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解し、これにエタノールを加え再沈し、次に、トルエンに溶解し、これにエタノールを加え再沈し、得られた沈殿を減圧乾燥して、重合体0.9重量部を得た。これを有機化合物2という。

【0087】モノマーの仕込み比から計算される有機化合物2の構造とそれを構成する繰返し単位は、高分子蛍光体2と同様である。分子末端にはビニル基を有することを¹H-NMRより確認した。¹H-NMRの3.5~4ppm付近にあらわれる、フェニレン基に置換した-OC₈H₁₇-および-OC₈H₁₇基のプロトンに帰属したプロトンの積分値と8~8.5ppm付近にあらわれるビニル基のプロトンに帰属したプロトンの積分値との比から算出された、有機化合物2の一分子に含まれる(12)と(13)で示される構造の合計数の平均値は4であった。

【0088】

【化14】



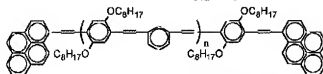
(上式において、二つの繰返し単位のモル比は、平均

【化15】

して、50:50であり、二つの繰返し単位は、ランダムに結合している。)

＜酸化開始電位、吸収端波長の測定＞実施例1と同じ方法で、高分子蛍光体2、有機化合物2の酸化開始電位を求めると、それぞれ73 mV、853 mVであった。よって、有機化合物2は、高分子蛍光体2に対して条件1を満たしていた。次に、実施例1と同じ方法で、高分子蛍光体2、有機化合物2の吸収端波長を求めると、それぞれ525 nm、530 nmであった。よって、有機化合物2は、高分子蛍光体2に対して条件2を満たしていた。

【0089】＜素子の作成および評価＞発光材料として高分子蛍光体2を用い、有機化合物2とPVCzを30:70の重量比で混合した粉末を用いて溶液とした以外は実施例1と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25 mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。5時間エージング後の輝度は518 c d/m²であり、その輝度からの半減寿命は約120時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.027 V/hrであった。



..... (14)

(上式のnは、平均で2.0であった。)

＜酸化開始電位、吸収端波長の測定＞実施例1と同じ方法で、有機化合物3の酸化開始電位を求めると、863 mVであった。よって、有機化合物3は、高分子蛍光体2に対して条件1を満たしていた。次に、実施例1と同じ方法で、有機化合物3の吸収端波長を求めると、500 nmであった。よって、有機化合物3は、高分子蛍光体2に対して条件2を満たしていた。

＜素子の作成および評価＞有機化合物2の代わりに有機化合物3を用い、有機化合物3とPVCzを5:95の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製し、高分子蛍光体の塗布を2.0重量%のデカリン溶液で行った以外は実施例4と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25 mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。10時間エージング後の輝度は512 c d/m²であり、その輝度からの半減寿命は約138時間であった。また、10時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.025 V/hrであった。

【0092】実施例6

＜素子の作成および評価＞有機化合物3とPVCzを10:90の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製した以外は実施例5と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25 mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。10時間エージング後の輝度は478 c d/m²であり、その輝度

【0090】実施例5

＜有機化合物3の合成＞2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN,N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9.55 gとイソフタルアルデヒド0.80 gおよび1-ビレンカルバルデヒド1.84 gを、エチルアルコール/トルエン混合溶液に溶解させた。12%リチウムメトキシドメタノール溶液12.7 mlをエチルアルコール50 mlに溶解した溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で4時間反応後、室温で一夜放置した。その後、生成した沈殿を回収し、エチルアルコール、エチルアルコール/水、エチルアルコールで順次洗浄した後、トルエンに溶解し、これをエチルアルコールを加えて再沈沈析を行った。これを減圧乾燥して、2.7 gの生成物を得た。これを有機化合物3という。有機化合物3の構造を下記に示す。

【0091】

【化16】

からの半減寿命は約115時間であった。また、10時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.023 V/hrであった。

【0093】実施例7

＜素子の作成および評価＞有機化合物3とPVCzを20:80の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製した以外は実施例5と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25 mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。10時間エージング後の輝度は401 c d/m²であり、その輝度からの半減寿命は約163時間であった。また、10時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.020 V/hrであった。

【0094】実施例8

＜素子の作成および評価＞有機化合物3とPVCzを30:70の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製した以外は実施例5と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を25 mA/cm²の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。10時間エージング後の輝度は527 c d/m²であり、その輝度からの半減寿命は約243時間であった。また、10時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.011 V/hrであった。

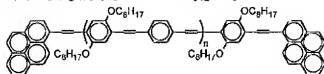
【0095】実施例9

＜素子の作成および評価＞有機化合物3とPVCzを50:50の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製した以外は実施例5と同じ方法で高分子LEDを作製し

た。この素子を $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行なった。10時間エージング後の輝度は $348\text{ cd}/\text{m}^2$ であり、その輝度からの半減寿命は約189時間であった。また、10時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は $0.009\text{ V}/\text{hr}$ であった。

【0096】実施例10

＜有機化合物4の合成＞2、5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN、N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9、5gとテレフタルアルデヒド0.80gおよび1-ピレ



..... (15)

(上式のnは、平均で2.4であった。)

＜酸化開始電位、吸収端波長の測定＞実施例1と同じ方法で、有機化合物4の酸化開始電位を求めると、783 mVであった。よって、有機化合物4は、高分子蛍光体2に対して条件1を満たしていた。次に、実施例1と同じ方法で、有機化合物4の吸収端波長を求めると、535 nmであった。よって、有機化合物4は、高分子蛍光体2に対して条件2を満たしていた。

＜素子の作成および評価＞有機化合物2の代わりに有機化合物4を用い、有機化合物4とPVCを20:80の重量比で混合した粉末を用いて溶液を調製し、高分子蛍光体の塗布を2.0重量%のデカリン溶液で行った以外は実施例4と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行なった。5時間エージング後の輝度は $1035\text{ cd}/\text{m}^2$ であり、その輝度からの半減寿命は約157時間であった。また、5時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は0.0

ンカルバルデヒド1.84gを、エチルアルコール/トルエン混合溶液に溶解させた。1.2%リチウムメトキシドメタノール溶液12 mlをエチルアルコール40 mlに溶解した溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で4時間反応後、室温で一晩放置した。その後、生成した沈殿を回収し、エチルアルコール、エチルアルコール/水、エチルアルコールで順次洗浄した後、トルエンに溶解、これにエチルアルコールを加えて再洗精製した。これを減圧精製した。これを減圧乾燥して、1.6gの生成物を得た。これを有機化合物4という。有機化合物4の構造を下記に示す。

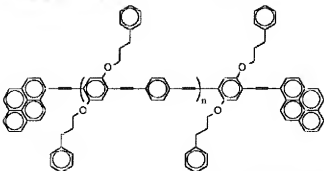
【化17】

38V/hrであった。

【0097】実施例11

＜有機化合物5の合成＞2、5-ビス(3-フェニルプロピルオキシ)-p-キシリレンジクロライドをN、N-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩10、5.6gとテレフタルアルデヒド0.67gおよび1-ピレンカルバルデヒド2.3gを、エチルアルコール/トルエン混合溶液に溶解させた。1.2%リチウムメトキシドメタノール溶液12 mlをエチルアルコール40 mlに溶解した溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で4時間反応後、室温で一晩放置した。その後、生成した沈殿を回収し、エチルアルコール、エチルアルコール/水、エチルアルコールで順次洗浄した後、トルエンに溶解、これにエチルアルコールを加えて再洗精製した。これを減圧乾燥して、3.3gの生成物を得た。これを有機化合物5という。有機化合物5の構造を下記に示す。

【化18】



..... (16)

(上式のnは、平均で1.6であった。)

＜酸化開始電位、吸収端波長の測定＞実施例1と同じ方法で、有機化合物5の酸化開始電位を求めると、780 mVであった。よって、有機化合物5は、高分子蛍光

体2に対して条件1を満たしていた。次に、実施例1と同じ方法で、有機化合物5の吸収端波長を求めると、525 nmであった。よって、有機化合物5は、高分子蛍光体2に対して条件2を満たしていた。

＜素子の作成および評価＞有機化合物4の代わりに、有

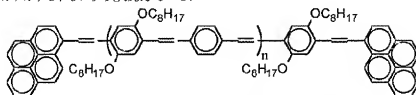
有機化合物5を用いた以外は実施例10と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。30時間エージング後の輝度は $495\text{ cd}/\text{m}^2$ であり、その輝度からの半減寿命は約148時間であった。また、30時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は $0.017\text{ V}/\text{hr}$ であった。

【0098】実施例12

＜有機化合物6の合成＞2, 5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロライドをN, N'-ジメチルホルムアミド溶液中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9.55gとテラフタルアルデヒド0.54gおよび1-ビレ

ンカルバルデヒド2.76gを、エチルアルコール/トルエン混合溶媒に溶解させた。12%リチウムメトキシドメタノール溶液12mlをエチルアルコール40mlに溶解した溶液をホスホニウム塩とアルデヒドの混合溶液に滴下し、室温で4時間反応後、室温で一晩放置した。その後、生成した沈澱を回収し、エチルアルコール、エチルアルコール/水、エチルアルコールで順次洗浄した後、トルエンに溶解し、これにエチルアルコールを加えて再洗精製した。これを減圧乾燥して、1.1gの生成物を得た。これを有機化合物6という。有機化合物6の構造を下記に示す。

【化19】



・・・・・・(17)

(上式のnは、平均で1.2であった。)

＜酸化開始電位、吸収端波長の測定＞実施例1と同じ方法で、有機化合物6の酸化開始電位を求めると、738mVであった。よって、有機化合物6は、高分子蛍光体2に対して条件1を満たしていた。次に、実施例1と同じ方法で、有機化合物6の吸収端波長を求めると、535nmであった。よって、有機化合物6は、高分子蛍光体2に対して条件2を満たしていた。

＜素子の作成および評価＞有機化合物4の代わりに、有機化合物6を用いた以外は実施例10と同じ方法で高分子LEDを作製した。この素子を $25\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定

電流密度で、窒素雰囲気下で定電流駆動を連続的に行った。30時間エージング後の輝度は $550\text{ cd}/\text{m}^2$ であり、その輝度からの半減寿命は約130時間であった。また、30時間エージングした後における駆動中の駆動電圧の上昇率は $0.025\text{ V}/\text{hr}$ であった。

【0099】

【発明の効果】高分子発光素子の電荷輸送層に特定の有機化合物を添加することで輝度の減衰と駆動電圧の上昇が非常に小さく長寿命の高分子発光素子が容易に得られる。したがって、該高分子発光素子は、バックライトとしての曲面状や面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。